

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-226665

(43) Date of publication of application : 25.08.1998

---

(51) Int.CI.

C07C 53/08  
B01J 23/22  
B01J 27/199  
B01J 31/04  
C07C 51/145  
C07C 51/15  
C07C 51/285  
C07C 51/29  
C07C 53/124  
// C07B 61/00

---

(21) Application number : 09-047839

(71) Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22) Date of filing : 03.03.1997

(72) Inventor : FUJIWARA YUZO

KITAMURA FUTAO  
TANIGUCHI HIROKI

---

(30) Priority

Priority number : 08329965 Priority date : 10.12.1996 Priority country : JP.

---

## (54) PRODUCTION OF CARBOXYLIC ACIDS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily and efficiently obtain the subject compound by reacting an inexpensive alkane with carbon monoxide in the presence of a vanadium- based catalyst and an oxidizing agent.

SOLUTION: An alkane (e.g. methane) is reacted with carbon monoxide in the presence of a vanadium-based catalyst (e.g. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and an oxidizing agent (e.g. potassium peroxodisulfate under 1-50 atmospheric pressure at 0-100°C for 1-50 hours to give the objective compound (e.g. acetic acid). The amount of the catalyst used is 1×10<sup>-5</sup> to 10<sup>-1</sup>mol based on the alkane, two or more kinds of oxidizing agents can be used and the amount of the oxidizing agents is 5 2,000 mol equivalent based on the catalyst. A trivalent phosphorus compound (e.g. trimethylphosphine) may be present in the reaction. In the case of using a ≥3C alkane (e.g. propane), the distribution of reaction products (e.g. formation ratio of iso-derivative) can be changed. The reaction can be carried out in the presence of a solvent (e.g. trifluoroacetic acid) and the amount of the solvent used is 10-1,000mL based on 1mmol of the catalyst.

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the carboxylic acids characterized by making alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide react to the bottom of coexistence of a vanadium system catalyst and an oxidizer.

[Claim 2] The manufacture approach of carboxylic acids according to claim 1 that a vanadium system catalyst is the oxide or the vanadium content heteropolyacid of vanadium.

[Claim 3] The manufacture approach of carboxylic acids according to claim 1 that an oxidizer is the salt of peroxy acid, the salt of a hypochlorous acid, organic peroxide, a hydrogen peroxide, or oxygen.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the carboxylic acids characterized by making alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide react in detail about the manufacture approach of carboxylic acids.

[0002]

[Description of the Prior Art] The approach of oxidizing a corresponding aldehyde, an alkane, an alkene, etc. as the manufacture approach of carboxylic acids, for example, the method of carbonylating a methanol and manufacturing an acetic acid, etc. are learned. Moreover, the approach of this invention person etc. making a carbon monoxide, a carbon dioxide, etc. reacting to the bottom of coexistence of a palladium system and/or a copper system catalyst, and an oxidizing agent at alkanes, and manufacturing carboxylic acids is already proposed (JP,5-345741,A, JP,8-176061,A).

[0003] After that, that carboxylic acids should be manufactured more advantageously, this invention person etc. completed a header and this invention for the ability of carboxylic acids to be manufactured very efficiently by using a vanadium system catalyst as a catalyst, as a result of repeating examination wholeheartedly.

[0004]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention offers the manufacture approach of the carboxylic acids excellent in the industrial target characterized by making alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide react to the bottom of coexistence of a vanadium system catalyst and an oxidizer.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. Although characterized by using a vanadium system catalyst for this invention, as this vanadium system catalyst, the oxide of vanadium, a vanadium content heteropolyacid, etc. are mentioned, for example. here -- as the oxide of vanadium -- V2O5 and V2 -- O3, VO (acac)2, and VOSO4 and Na3 -- VO4 and NaVO3 etc. -- as a vanadium content heteropolyacid For example, H4PVMo11O40 and 30H2O, H5PV2Mo10O40.30H2O, H6PV3Mo9O40 and 30H2O, H7PV4Mo8O40 and 30H2O, H8PV5Mo7O40 and 30H2O, H5SiVW11O40 and 30H2O, H4PVW11O40.30H2O, etc. are mentioned. The amount of the vanadium system catalyst used is usually about a 1x10-5-1x10-1 mol time to alkanes.

[0006] Moreover, as an oxidizer, organic peroxide, such as a salt of hypochlorous acids, such as a salt of peroxy acid, such as peroxy disulfuric acid ammonium, sodium peroxydisulfate, peroxy potassium disulfate, and peroxy potassium diphosphate, and a sodium hypochlorite, and t-butyl hydro peroxide, a hydrogen peroxide, oxygen, etc. are mentioned, for example. As oxygen, air etc. can be used other than oxygen gas. Two or more sorts of oxidizers can also be used. The amount used is usually a 5-2000-mol equivalent Bai grade to a catalyst.

[0007] Furthermore, when trivalent phosphorus compounds can also be made to live together and with a carbon numbers of three or more alkanes are used, distribution of a product is changed and things are made. For example, when a propane is used, the generation ratio of an iso object can be increased. As these trivalent phosphorus compounds, the compounds shown, for example by the bottom formula or these oxide objects are mentioned.

[0008]

PR one R2R3 [I] P(OR4) 3 [II] -5R6(CH2) nPR seven R8 [III]

(R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aralkyl radical, and an aryl group independently among a formula, respectively.) [0009] As an example, from that of trivalent phosphorus compounds, for example A trimethyl phosphine, A triethyl phosphine, tree n - A propyl phosphine, a triisopropyl phosphine, Tree n - A butyl phosphine, a TORIISO butyl phosphine, tree t - Butyl phosphine, Tree sec - A butyl phosphine, a tricyclo propyl phosphine, Tri-cyclohexyl phosphine, triphenyl phosphine, tree p - Toly phosphine, Tree p - A methoxyphenyl phosphine, trees 2, 4, and 6 - Trimethyl phenyl phosphine, Phenyl diisopropyl HOSUFUN, a diethyl isopropyl phosphine, Ethyl - G t - A butyl phosphine, diethyl - t - Butyl phosphine, An ethyl dicyclohexyl phosphine, a methylphenyl benzyl phosphine, A diethyl phenyl phosphine, ethyl diphenylphosphine, a dimethylphenyl phosphine, The phosphines shown by formulas [I], such as methyl diphenylphosphine Trimethyl phosphite, triethyl phosphite, tree n-propyl phosphite, Triisopropyl phosphite, tree n - Butyl phosphite, TORIISO butyl phosphite, tree t - Butyl phosphite, tricyclohexyl phosphite, Triphenyl phosphite, tree p - Toly phosphite, tree p - Methoxyphenyl phosphite, Phosphite shown by the formula [II] of \*\* Bis-diphenyl phosphino methane, 1, 2-bis-diphenyl phosphino ethane, 1, 3-bis-diphenyl phosphinopropane, 1, 4-bis-diphenyl phosphino butane, 1, a 5-bis-diphenyl phosphino pentane, 1, a 6-bis-diphenyl phosphino hexane, 1, 2-bisdimethyl phosphino ethane, The phosphines shown by formulas [III],

such as 1, 2-bis-diethyl phosphino ethane, 1, 2-bis-dicyclohexyl phosphino ethane, 1, and 2-BISUJI pentafluorophenyl phosphino ethane, are mentioned. the case where trivalent phosphorus compounds are used -- a vanadium system catalyst -- receiving -- usually -- 0.1-100 mol twice -- desirable -- 0.1-20-mol twice -- it is used.

[0010] As alkanes, aromatic substitution alkanes, such as annular alkanes, such as chain-like alkanes, such as methane, ethane, a propane, and butane, a cyclopropane, a cyclobutane, a cyclopentane, a cyclohexane, cycloheptane, and adamantane, toluene, a xylene, and ethylbenzene, are mentioned, for example. A reaction can also be carried out under solvent existence and halogenation carboxylic acids, such as trifluoroacetic acid, a trichloroacetic acid, monochloroacetic acid, and dichloroacetic acid, water, etc. are mentioned as this solvent, for example. The amount used is about 10-1000ml of usual [ per vanadium system catalyst mmol ].

[0011] alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide are reacted -- making -- if it hits, although it usually carries out under application of pressure, 1 - 50 atmospheric-pressure extent usually comes out of the pressure of alkanes. Moreover, 1 - 50 atmospheric-pressure extent also of the pressure of a carbon monoxide and/or a carbon dioxide is usual. Reaction temperature is usually 0 - 100 \*\* extent, and reaction time is usually about 1 - 50 hours.

[0012] In this way, an acetic acid can take out from methane carboxylic-acid \*\* which it makes the object with means, such as distillation, after a propane to \*\* remove a catalyst with a conventional method after a reaction, although a cyclohexane to cyclohexane carboxylic acid generates.

[0013]

[Effect of the Invention] According to this invention approach, carboxylic acids can be manufactured easily and efficiently from cheap alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide.

[0014]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples. In addition, yield was computed by the bottom type.

The amount of yield (%) = generation carboxylic acids (mol) / amount (mol) xof catalyst.metal 100 [0015] (Example 1) It was filled up with methane (more than purity 99 %) 5 atmospheric pressure (3.05mmol) and carbon monoxide 5 atmospheric pressure (3.05mmol) after putting acetylacetato oxy-vanadium (VO (acac)2, 0.05mmol), potassium peroxodisulfate (K2S2O8 10mmol), and trifluoroacetic acid (10ml) into a 25ml autoclave. Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 1.05mmol(s) (2100% of catalyst mol criteria yield, 34.5% of methane criteria yield).

[0016] (Example 2) In the example 1, it carried out instead of trifluoroacetic acid based on the example 1 except having used 10ml of water. Generation of an acetic acid was 0.05mmol (catalyst mol criteria yield 100 %, 1.64% of methane criteria yield).

[0017] (Example 3) In an example 1, 10ml of water is used instead of trifluoroacetic acid, and it is a sodium hypochlorite (NaClO 10mmol) instead of potassium peroxodisulfate (K2S2O8). Except having used, it carried out based on the example 1. Generation of an acetic acid was 0.158mmol (catalyst mol criteria yield 316 %, 5.19% of methane criteria yield).

[0018] (Example 4) In the example 1, it carried out instead of trifluoroacetic acid based on the example 1 except having used 10ml of water and having used the hydrogen peroxide (H2O2 10mmol) instead of potassium peroxodisulfate (K2S2O8). Generation of an acetic acid was 0.110mmol (catalyst mol criteria yield 219 %, 3.61% of methane criteria yield).

[0019] (Example 5) It was filled up with methane (more than purity 99 %) 5 atmospheric pressure (0.95 mmol) and carbon monoxide 5 atmospheric pressure (0.95mmol) after putting acetylacetato oxy-vanadium (VO (acac)2, 0.05mmol), potassium peroxodisulfate (K2S2O8 10mmol), and trifluoroacetic acid (20ml) into 25ml autoclave. Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 0.807mmol(s) (1600% of catalyst mol criteria yield, 84.9% of methane criteria yield).

[0020] (Example 6) In the example 5, it carried out instead of the carbon monoxide based on the example 5 except carrying out carbon-dioxide 5 atmospheric-pressure (0.95mmol) restoration. Generation of an acetic acid was 0.845 mols (1700% of catalyst mol criteria yield, 88.9% of methane criteria yield).

[0021] (Example 7) In the example 6, the carbon dioxide was carried out based on the example 6 except carrying out 10 atmospheric-pressure (1.89mmol) restoration. Generation of an acetic acid was 0.87 mols (1740% of catalyst mol criteria yield, 92% of methane criteria yield).

[0022] (Example 8) In the example 6, the carbon dioxide was carried out based on the example 6 except carrying out 20 atmospheric-pressure (3.78mmol) restoration. Generation of an acetic acid was 0.92mmol(s) (1843% of catalyst mol criteria yield, 97% of methane criteria yield).

[0023] (Example 9) In the example 1, it carried out based on the example 1 except being filled up with propane 5 atmospheric pressure (2.00mmol) instead of methane, using trifluoroacetic acid 15ml. the amount of generation of butanoic acid -- 1.06mmol (2100% of catalyst mol criteria yield, 50.3% of propane criteria yield) it is -- the ratio of n-object and an iso object was 65:35.

[0024] (Example 10) 250ml They are H5PV2Mo10O40.30H2O (0.05mmol), potassium peroxodisulfate (K2S2O8 5mmol), and water (5ml) to an autoclave. Methane (more than purity 99 %) 40 atmospheric pressure (0.42 mols) and carbon monoxide 20 atmospheric pressure (0.21 mols) after putting in It was filled up. Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 0.19mmol(s) (catalyst mol criteria yield 385 %).

[0025] (Example 11) It sets in the example 10 and is trifluoroacetic acid (5ml) instead of water. It uses and is carbon-dioxide 20

atmospheric pressure (0.21 mols) instead of a carbon monoxide. Except being filled up, it carried out based on the example 5. Generation of an acetic acid was 0.145mmol(s) (catalyst mol criteria yield 290%).

[0026] (Example 12) They are acetylacetato oxy-vanadium (VO (acac)<sub>2</sub>, 0.0025mmol), potassium peroxodisulfate (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 5mmol), and trifluoroacetic acid (5ml) to a 120ml autoclave. Methane 40 after putting in (more than purity 99 %) It was filled up with the atmospheric pressure (0.185 mols) and carbon monoxide 20 atmospheric pressure (0.093 mols). Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 1.36mmol(s) (catalyst mol criteria yield 54400 %).

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**TECHNICAL FIELD**

---

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacture approach of the carboxylic acids characterized by making alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide react in detail about the manufacture approach of carboxylic acids.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**EFFECT OF THE INVENTION**

---

[Effect of the Invention] According to this invention approach, carboxylic acids can be manufactured easily and efficiently from cheap alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Description of the Prior Art] The approach of oxidizing a corresponding aldehyde, an alkane, an alkene, etc. as the manufacture approach of carboxylic acids, for example, the method of carbonylating a methanol and manufacturing an acetic acid, etc. are learned. Moreover, the approach of this invention person etc. making a carbon monoxide, a carbon dioxide, etc. reacting to the bottom of coexistence of a palladium system and/or a copper system catalyst, and an oxidizing agent at alkanes, and manufacturing carboxylic acids is already proposed (JP,5-345741,A, JP,8-176061,A).

[0003] After that, that carboxylic acids should be manufactured more advantageously, this invention person etc. completed a header and this invention for the ability of carboxylic acids to be manufactured very efficiently by using a vanadium system catalyst as a catalyst, as a result of repeating examination wholeheartedly.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

MEANS

---

[Means for Solving the Problem] That is, this invention offers the manufacture approach of the carboxylic acids excellent in the industrial target characterized by making alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide react to the bottom of coexistence of a vanadium system catalyst and an oxidizer.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. Although characterized by using a vanadium system catalyst for this invention, as this vanadium system catalyst, the oxide of vanadium, a vanadium content heteropolyacid, etc. are mentioned, for example, here -- as the oxide of vanadium -- V2O5 and V2 -- O3, VO (acac)2, and VOSO4 and Na3 -- VO4 and NaVO3 etc. -- as a vanadium content heteropolyacid For example, H4PVMo11O40 and 30H2O, H5PV2Mo10O40.30H2O, H6PV3Mo9O40 and 30H2O, H7PV4Mo8O40 and 30H2O, H8PV5Mo7O40 and 30H2O, H5SiVW11O40 and 30H2O, H4PVW11O40.30H2O, etc. are mentioned. The amount of the vanadium system catalyst used is usually about a 1x10-5-1x10-1 mol time to alkanes.

[0006] Moreover, as an oxidizer, organic peroxide, such as a salt of hypochlorous acids, such as a salt of peroxy acid, such as peroxy disulfuric acid ammonium, sodium peroxydisulfate, peroxy potassium disulfate, and peroxy potassium diphosphate, and a sodium hypochlorite, and t-butyl hydro peroxide, a hydrogen peroxide, oxygen, etc. are mentioned, for example. As oxygen, air etc. can be used other than oxygen gas. Two or more sorts of oxidizers can also be used. The amount used is usually a 5-2000-mol equivalent Bai grade to a catalyst.

[0007] Furthermore, when trivalent phosphorus compounds can also be made to live together and with a carbon numbers of three or more alkanes are used, distribution of a product is changed and things are made. For example, when a propane is used, the generation ratio of an iso object can be increased. As these trivalent phosphorus compounds, the compounds shown, for example by the bottom formula or these oxide objects are mentioned.

[0008]

PR one R2R3 [I] P(OR4) 3 [II] -5R6(CH2) nPR seven R8 [III]

(R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aralkyl radical, and an aryl group independently among a formula, respectively.) [0009] As an example, from that of trivalent phosphorus compounds, for example A trimethyl phosphine, A triethyl phosphine, tree n - A propyl phosphine, a triisopropyl phosphine, Tree n - A butyl phosphine, a TORIISO butyl phosphine, tree t - Butyl phosphine, Tree sec - A butyl phosphine, a tricyclo propyl phosphine, Tri-cyclohexyl phosphine, triphenyl phosphine, tree p - Toly phosphine, Tree p - A methoxyphenyl phosphine, trees 2, 4, and 6 - Trimethyl phenyl phosphine, Phenyl diisopropyl HOSUFUN, a diethyl isopropyl phosphine, Ethyl - G t - A butyl phosphine, diethyl - t - Butyl phosphine, An ethyl dicyclohexyl phosphine, a methylphenyl benzyl phosphine, A diethyl phenyl phosphine, ethyl diphenylphosphine, a dimethylphenyl phosphine, The phosphines shown by formulas [I], such as methyl diphenylphosphine Trimethyl phosphite, triethyl phosphite, tree n-propyl phosphite, Triisopropyl phosphite, tree n - Butyl phosphite, TORIISO butyl phosphite, tree t - Butyl phosphite, tricyclohexyl phosphite, Triphenyl phosphite, tree p - Toly phosphite, tree p - Methoxyphenyl phosphite, Phosphite shown by the formula [II] of \*\* Bis-diphenyl phosphino methane, 1, 2-bis-diphenyl phosphino ethane, 1, 3-bis-diphenyl phosphinopropane, 1, 4-bis-diphenyl phosphino butane, 1, a 5-bis-diphenyl phosphino pentane, 1, a 6-bis-diphenyl phosphino hexane, 1, 2-bisdimethyl phosphino ethane, The phosphines shown by formulas [III], such as 1, 2-bis-diethyl phosphino ethane, 1, 2-bis-dicyclohexyl phosphino ethane, 1, and 2-BISUJI pentafluorophenyl phosphino ethane, are mentioned. the case where trivalent phosphorus compounds are used -- a vanadium system catalyst -- receiving -- usually -- 0.1-100 mol twice -- desirable -- 0.1-20-mol twice -- it is used.

[0010] As alkanes, aromatic substitution alkanes, such as annular alkanes, such as chain-like alkanes, such as methane, ethane, a propane, and butane, a cyclopropane, a cyclobutane, a cyclopentane, a cyclohexane, cycloheptane, and adamantine, toluene, a xylene, and ethylbenzene, are mentioned, for example. A reaction can also be carried out under solvent existence and halogenation carboxylic acids, such as trifluoroacetic acid, a trichloroacetic acid, monochloroacetic acid, and dichloroacetic acid, water, etc. are mentioned as this solvent, for example. The amount used is about 10-1000ml of usual [ per vanadium system catalyst mmol ].

[0011] alkanes, a carbon monoxide, and/or a carbon dioxide are reacted -- making -- if it hits, although it usually carries out under application of pressure, 1 -'50 atmospheric-pressure extent usually comes out of the pressure of alkanes. Moreover, 1 - 50 atmospheric-pressure extent also of the pressure of a carbon monoxide and/or a carbon dioxide is usual. Reaction temperature is usually 0 - 100 \*\* extent, and reaction time is usually about 1 - 50 hours.

[0012] In this way, an acetic acid can take out from methane carboxylic-acid \*\* which it makes the object with means, such as

distillation, after a propane to \*\* remove a catalyst with a conventional method after a reaction, although a cyclohexane to cyclohexane carboxylic acid generates.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples. In addition, yield was computed by the bottom type.

The amount of yield (%) = generation carboxylic acids (mol) / amount (mol) xof catalyst metals 100 [0015] (Example 1) It was filled up with methane (more than purity 99 %) 5 atmospheric pressure (3.05mmol) and carbon monoxide 5 atmospheric pressure (3.05mmol) after putting acetylacetato oxy-vanadium (VO (acac)2, 0.05mmol), potassium peroxodisulfate (K2S2O8 10mmol), and trifluoroacetic acid (10ml) into a 25ml autoclave. Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 1.05mmol(s) (2100% of catalyst mol criteria yield, 34.5% of methane criteria yield).

[0016] (Example 2) In the example 1, it carried out instead of trifluoroacetic acid based on the example 1 except having used 10ml of water. Generation of an acetic acid was 0.05mmol (catalyst mol criteria yield 100 %, 1.64% of methane criteria yield).

[0017] (Example 3) In an example 1, 10ml of water is used instead of trifluoroacetic acid, and it is a sodium hypochlorite (NaClO 10mmol) instead of potassium peroxodisulfate (K2S2O8). Except having used, it carried out based on the example 1. Generation of an acetic acid was 0.158mmol (catalyst mol criteria yield 316 %, 5.19% of methane criteria yield).

[0018] (Example 4) In the example 1, it carried out instead of trifluoroacetic acid based on the example 1 except having used 10ml of water and having used the hydrogen peroxide (H2O2 10mmol) instead of potassium peroxodisulfate (K2S2O8).

Generation of an acetic acid was 0.110mmol (catalyst mol criteria yield 219 %, 3.61% of methane criteria yield).

[0019] (Example 5) It was filled up with methane (more than purity 99 %) 5 atmospheric pressure (0.95 mmol) and carbon monoxide 5 atmospheric pressure (0.95mmol) after putting acetylacetato oxy-vanadium (VO (acac)2, 0.05mmol), potassium peroxodisulfate (K2S2O8 10mmol), and trifluoroacetic acid (20ml) into 25ml autoclave. Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 0.807mmol(s) (1600% of catalyst mol criteria yield, 84.9% of methane criteria yield).

[0020] (Example 6) In the example 5, it carried out instead of the carbon monoxide based on the example 5 except carrying out carbon-dioxide 5 atmospheric-pressure (0.95mmol) restoration. Generation of an acetic acid was 0.845 mols (1700% of catalyst mol criteria yield, 88.9% of methane criteria yield).

[0021] (Example 7) In the example 6, the carbon dioxide was carried out based on the example 6 except carrying out 10 atmospheric-pressure (1.89mmol) restoration. Generation of an acetic acid was 0.87 mols (1740% of catalyst mol criteria yield, 92% of methane criteria yield).

[0022] (Example 8) In the example 6, the carbon dioxide was carried out based on the example 6 except carrying out 20 atmospheric-pressure (3.78mmol) restoration. Generation of an acetic acid was 0.92mmol(s) (1843% of catalyst mol criteria yield, 97% of methane criteria yield).

[0023] (Example 9) In the example 1, it carried out based on the example 1 except being filled up with propane 5 atmospheric pressure (2.00mmol) instead of methane, using trifluoroacetic acid 15ml. the amount of generation of butanoic acid -- 1.06mmol (2100% of catalyst mol criteria yield, 50.3% of propane criteria yield) it is -- the ratio of n-object and an iso object was 65:35.

[0024] (Example 10) 250ml They are H5PV2Mo10O40.30H2O (0.05mmol), potassium peroxodisulfate (K2S2O8 5mmol), and water (5ml) to an autoclave. Methane (more than purity 99 %) 40 atmospheric pressure (0.42 mols) and carbon monoxide 20 atmospheric pressure (0.21 mols) after putting in It was filled up. Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 0.19mmol(s) (catalyst mol criteria yield 385 %).

[0025] (Example 11) It sets in the example 10 and is trifluoroacetic acid (5ml) instead of water. It uses and is carbon-dioxide 20 atmospheric pressure (0.21 mols) instead of a carbon monoxide. Except being filled up, it carried out based on the example 5. Generation of an acetic acid was 0.145mmol(s) (catalyst mol criteria yield 290%).

[0026] (Example 12) They are acetylacetato oxy-vanadium (VO (acac)2, 0.0025mmol), potassium peroxodisulfate (K2S2O8 5mmol), and trifluoroacetic acid (5ml) to a 120ml autoclave. Methane 40 after putting in (more than purity 99 %) It was filled up with the atmospheric pressure (0.185 mols) and carbon monoxide 20 atmospheric pressure (0.093 mols). Subsequently, after carrying out temperature up to 80 degrees C and continuing stirring at this temperature for 20 hours, it cooled to the room temperature and the gas chromatography analyzed the reaction mass. Generation of an acetic acid was 1.36mmol(s) (catalyst mol criteria yield 54400 %).

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-226665

(43)公開日 平成10年(1998)8月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 53/08

C 0 7 C 53/08

B 0 1 J 23/22

B 0 1 J 23/22

X

27/199

27/199

X

31/04

31/04

X

C 0 7 C 51/145

C 0 7 C 51/145

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-47839

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22)出願日 平成9年(1997)3月3日

(72)発明者 藤原 純三

福岡県福岡市城南区田島2-28-22

(31)優先権主張番号 特願平8-329965

(72)発明者 北村 二雄

福岡県福岡市東区みどりが丘2-21-16

(32)優先日 平8(1996)12月10日

(72)発明者 谷口 裕樹

福岡県福岡市西区愛宕浜2-3-5-510

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】カルボン酸類の製造方法

(57)【要約】

【課題】 安価なアルカン類と一酸化炭素とから容易に、しかも効率良くカルボン酸を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 バナジウム系触媒と酸化剤の共存下に、アルカン類と一酸化炭素とを反応せしめることを特徴とするカルボン酸類の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】バナジウム系触媒と酸化剤の共存下に、アルカン類と一酸化炭素及び／又は二酸化炭素とを反応させることを特徴とするカルボン酸類の製造方法。

【請求項2】バナジウム系触媒が、バナジウムの酸化物またはバナジウム含有ヘテロポリ酸である請求項1記載のカルボン酸類の製造方法。

【請求項3】酸化剤が、ペルオキシ酸の塩、次亜塩素酸の塩、有機過酸化物、過酸化水素または酸素である請求項1記載のカルボン酸類の製造方法。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボン酸類の製造方法に関し、詳しくは、アルカン類と一酸化炭素及び／又は二酸化炭素とを反応させることを特徴とするカルボン酸類の製造方法に関するものである。

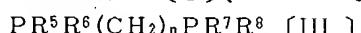
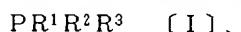
## 【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】カルボン酸類の製造方法としては、例えば、対応するアルデヒド、アルカン、アルケン等を酸化する方法、メタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法等が知られている。また本発明者等は、アルカン類に一酸化炭素、二酸化炭素等を、パラジウム系及び／又は銅系触媒と酸化剤の共存下に反応させてカルボン酸類を製造する方法を既に提案している（特開平5-345741号公報、特開平8-176061号公報）。

【0003】その後本発明者等は、カルボン酸類をより有利に製造すべく、銳意検討を重ねた結果、触媒として、バナジウム系触媒を使用することにより極めて効率良くカルボン酸類を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、バナジウム系触媒と酸化剤の共存下に、アルカン類と一酸化\*



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。）

【0009】3価のリン化合物のより具体例としては、例えばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-t-ブチルホスフィン、トリ-sec-ブチルホスフィン、トリシクロプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-p-メトキシフェニルホスフィン、トリ-2,4,6-トリメチルフェニルホスフィン、フェニルジイソプロピルホスフィン、ジエチルイソプロピルホスフィン、エチルジ-t-ブチルホスフィン、ジエチル-ジ-t-ブチルホスフィン、ジエチ

2

\*炭素及び／又は二酸化炭素とを反応させることを特徴とする工業的に優れたカルボン酸類の製造方法を提供するものである。

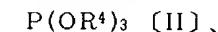
## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、バナジウム系触媒を使用することを特徴とするものであるが、かかるバナジウム系触媒としては、例えばバナジウムの酸化物、バナジウム含有ヘテロポリ酸等が挙げられる。ここでバナジウムの酸化物としては、例えばV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、VO(acac)<sub>2</sub>、VOSO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>V<sub>4</sub>、NaVO<sub>3</sub>等が、バナジウム含有ヘテロポリ酸としては、例えばH<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O、H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O、H<sub>6</sub>PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O、H<sub>7</sub>PV<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O、H<sub>8</sub>PV<sub>5</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O、H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>V<sub>11</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O、H<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O等が挙げられる。バナジウム系触媒の使用量は、アルカン類に対して、通常1×10<sup>-5</sup>～1×10<sup>-1</sup>モル倍程度である。

【0006】また酸化剤としては、例えばペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二磷酸カリウム等のペルオキシ酸の塩、次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸の塩、t-ブチルハイドロパーオキシド等の有機過酸化物、過酸化水素、酸素などが挙げられる。酸素としては、酸素ガスの他に空気等も使用し得る。酸化剤は2種以上使用することもできる。その使用量は、触媒に対して、通常5～2000モル当量倍程度である。

【0007】更に、3価のリン化合物を共存させることもでき、炭素数3以上のアルカン類を用いた場合は、生成物の分布を変化させることができる。例えばプロパンを用いた場合は、イソ体の生成比率を増加することができる。かかる3価のリン化合物としては、例えば下式で示される化合物もしくはこれらのオキシド体が挙げられる。

## 【0008】



※チル-t-ブチルホスフィン、エチルジシクロヘキシルホスフィン、メチルフェニルベンジルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等の式 [I] で示されるホスフィン類、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-n-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ-n-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、トリ-t-ブチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ-p-トリルホスファイト、トリ-p-メトキシフェニルホスファイト、等の式 [II] で示されるホスファイト類、ビスジフェニルホスフィノメタン、1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン、1,3-ビスジフェニルホスフィノプロパ

ン、1,4-ビスジフェニルホスフィノブタン、1,5-ビスジフェニルホスフィノペンタン、1,6-ビスジフェニルホスフィノヘキサン、1,2-ビスジメチルホスフィノエタン、1,2-ビスジエチルホスフィノエタン、1,2-ビスジシクロヘキシルホスフィノエタン、1,2-ビスジペンタフルオロフェニルホスフィノエタン等の式〔III〕で示されるホスフィン類が挙げられる。3価のリン化合物を用いる場合は、バナジウム系触媒に対して、通常0.1～100モル倍、好ましくは0.1～20モル倍使用される。

【0010】アルカン類としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等の鎖状アルカン類、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、アダマンタン等の環状アルカン類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族置換アルカン類などが挙げられる。反応は、溶媒存在下に実施することもでき、かかる溶媒としては、例えばトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロゲン化カルボン酸類、水等が挙げられる。その使用量は、バナジウム系触媒mmolあたり通常10～1000ml程度である。

【0011】アルカン類と一酸化炭素及び/又は二酸化炭素を反応せしめるにあたっては、加圧下で通常実施されるがアルカン類の圧力は1～50気圧程度が通常である。また一酸化炭素及び/又は二酸化炭素の圧力も1～50気圧程度が通常である。反応温度は、通常0～100℃程度であり、反応時間は通常1～50時間程度である。

【0012】かくして、例えば、メタンから酢酸が、プロパンから酯類が、シクロヘキサンからシクロヘキサンカルボン酸が生成するが、反応後、触媒を常法により除去した後、例えば蒸留等の手段により目的とするカルボン酸を取り出すことができる。

### 【0013】

【発明の効果】本発明方法によれば、安価なアルカン類と一酸化炭素及び/又は二酸化炭素とから容易に、しかも効率良くカルボン酸類を製造し得る。

### 【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、収率は下式により算出した。

$$\text{収率}(\%) = \frac{\text{生成カルボン酸量(モル)}}{\text{触媒金属量(モル)}} \times 100$$

【0015】(実施例1) 25mlのオートクレーブにアセチルアセトナートオキシバナジウム(V0(acac)<sub>2</sub>、0.05mmol)、ペルオキソ二硫酸カリウム(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 10mmol)、トリフルオロ酢酸(10ml)をいれた後、メタン(純度99%以上)5気圧(3.05mmol)、一酸化炭素5気圧(3.05mmol)を充填した。次いで、80℃まで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は1.05mmol(触媒モル基準収率2100%、メタン基準収率34.5%)であつ

【0016】(実施例2) 実施例1においてトリフルオロ酢酸の代わりに、水10mlを用いた以外は、実施例1に準拠して実施した。酢酸の生成は、0.05mmol(触媒モル基準収率100%、メタン基準収率1.64%)であった。

【0017】(実施例3) 実施例1においてトリフルオロ酢酸の代わりに、水10mlを用い、ペルオキソ二硫酸カリウム(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)の代わりに次亜塩素酸ナトリウム(NaCl 0.10mmol)を用いた以外は、実施例1に準拠して実施した。酢酸の生成は、0.158mmol(触媒モル基準収率316%、メタン基準収率5.19%)であった。

【0018】(実施例4) 実施例1においてトリフルオロ酢酸の代わりに、水10mlを用い、ペルオキソ二硫酸カリウム(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)の代わりに過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10mmol)を用いた以外は、実施例1に準拠して実施した。酢酸の生成は、0.110mmol(触媒モル基準収率219%、メタン基準収率3.61%)であった。

【0019】(実施例5) 25mlオートクレーブにアセチルアセトナートオキシバナジウム(V0(acac)<sub>2</sub>、0.05mmol)、ペルオキソ二硫酸カリウム(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 10mmol)、トリフルオロ酢酸(20ml)をいれた後、メタン(純度99%以上)5気圧(0.95mmol)、一酸化炭素5気圧(0.95mmol)を充填した。次いで、80℃まで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は0.807mmol(触媒モル基準収率1600%、メタン基準収率84.9%)であった。

【0020】(実施例6) 実施例5において、一酸化炭素の代わりに、二酸化炭素5気圧(0.95mmol)充填する以外は、実施例5に準拠して実施した。酢酸の生成は0.845mol(触媒モル基準収率1700%、メタン基準収率88.9%)であった。

【0021】(実施例7) 実施例6において、二酸化炭素を10気圧(1.89mmol)充填する以外は、実施例6に準拠して実施した。酢酸の生成は0.87mmol(触媒モル基準収率1740%、メタン基準収率92%)であった。

【0022】(実施例8) 実施例6において、二酸化炭素を20気圧(3.78mmol)充填する以外は、実施例6に準拠して実施した。酢酸の生成は0.92mmol(触媒モル基準収率1843%、メタン基準収率97%)であった。

【0023】(実施例9) 実施例1において、トリフルオロ酢酸を15ml用い、メタンの代わりにプロパン5気圧(2.00mmol)を充填する以外は、実施例1に準拠して実施した。ブタン酸の生成量は、1.06mmol(触媒モル基準収率2100%、プロパン基準収率50.3%)であり、n-体とイソ体の比率は65:35であった。

【0024】(実施例10) 250mlのオートクレーブにH<sub>6</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>·30H<sub>2</sub>O(0.05mmol)、ペルオキソ二硫酸カリウム(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 5mmol)、水(5ml)をいれた後、メタン(純度99%以上)40気圧(0.42mol)、一酸化炭素20気圧

(0.21mol) を充填した。次いで、80°Cまで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は0.19mmol (触媒モル基準収率385 %) であった。

【0025】(実施例11) 実施例10において、水の代わりにトリフルオロ酢酸(5ml)用い、一酸化炭素の代わりに二酸化炭素20気圧(0.21mol)を充填する以外は、実施例4に準拠して実施した。酢酸の生成は0.145mmol (触媒モル基準収率290%) であった。

【0026】(実施例12) 120mlのオートクレープにアセチルアセトナートオキシバナジウム( $V_0(acac)_2$ 、0.0025mmol)、ペルオキシ二硫酸カリウム( $K_2S_2O_8$  5mmol)、トリフルオロ酢酸(5ml)をいれた後、メタン(純度99 %以上)40気圧(0.185mol)、一酸化炭素20気圧(0.093mol)を充填した。次いで、80°Cまで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は1.36mmol (触媒モル基準収率54400 %) であった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年2月9日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】カルボン酸類の製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】バナジウム系触媒と酸化剤の共存下に、アルカン類と一酸化炭素とを反応させることを特徴とするカルボン酸類の製造方法。

【請求項2】バナジウム系触媒が、バナジウムの酸化物またはバナジウム含有ヘテロポリ酸である請求項1記載のカルボン酸類の製造方法。

【請求項3】酸化剤が、ペルオキシ酸の塩、次亜塩素酸の塩、有機過酸化物、過酸化水素または酸素である請求項1記載のカルボン酸類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボン酸類の製造方法に関し、詳しくは、アルカン類と一酸化炭素とを反応させることを特徴とするカルボン酸類の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】カルボン酸類の製造方法としては、例えば、対応するアルデヒド、アルカン、アルケン等を酸化する方法、メタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法等が知られている。また本発明者等は、アルカン類に一酸化炭素、二酸化炭素等を、パラジウム系及び/又は銅系触媒と酸化剤の共存下に反応させてカルボン酸類を製造する方法を既に提案している(特開平5-345741号公報、特開平8-176061号公報)。

【0003】その後本発明者等は、カルボン酸類をより有利に製造すべく、銳意検討を重ねた結果、触媒として、バナジウム系触媒を使用することにより極めて効率良くカルボン酸類を製造し得ることを見出し、本発明を

完成した。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、バナジウム系触媒と酸化剤の共存下に、アルカン類と一酸化炭素とを反応させることを特徴とする工業的に優れたカルボン酸類の製造方法を提供するものである。

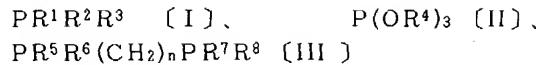
## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、バナジウム系触媒を使用することを特徴とするものであるが、かかるバナジウム系触媒としては、例えばバナジウムの酸化物、バナジウム含有ヘテロポリ酸等が挙げられる。ここでバナジウムの酸化物としては、例えば $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_0(acac)_2$ 、 $VOSO_4$ 、 $Na_3V_4O_4$ 、 $NaVO_3$ 等が、バナジウム含有ヘテロポリ酸としては、例えば $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot 30H_2O$ 、 $H_6PV_2Mo_{10}O_{40} \cdot 30H_2O$ 、 $H_6PV_3Mo_9O_{40} \cdot 30H_2O$ 、 $H_7PV_4Mo_8O_{40} \cdot 30H_2O$ 、 $H_8PV_5Mo_7O_{40} \cdot 30H_2O$ 、 $H_6Si_1VW_{11}O_{40} \cdot 30H_2O$ 、 $H_4PVW_{11}O_{40} \cdot 30H_2O$ 等が挙げられる。バナジウム系触媒の使用量は、アルカン類に対して、通常  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$  モル倍程度である。

【0006】また酸化剤としては、例えばペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二磷酸カリウム等のペルオキシ酸の塩、次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸の塩、 $\gamma$ -ブチルハイドロパーオキシド等の有機過酸化物、過酸化水素、酸素などが挙げられる。酸素としては、酸素ガスの他に空気等も使用し得る。酸化剤は2種以上使用することもできる。その使用量は、触媒に対して、通常5~2000モル当量倍程度である。

【0007】更に、3価のリン化合物を共存させることもでき、炭素数3以上のアルカン類を用いた場合は、生成物の分布を変化させることができる。例えばプロパンを用いた場合は、イソ体の生成比率を増加することができる。かかる3価のリン化合物としては、例えば下式で示される化合物もしくはこれらのオキシド体が挙げられる。

## 【0008】



(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$  は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。)

【0009】3価のリン化合物のより具体例としては、例えばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-t-ブチルホスフィン、トリ-sec-ブチルホスフィン、トリシクロプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-p-メトキシフェニルホスフィン、トリ-2,4,6-トリメチルフェニルホスフィン、フェニルジイソプロピルホスファン、ジエチルイソプロピルホスフィン、エチルジ-t-ブチルホスフィン、ジエチル-t-ブチルホスフィン、エチルジシクロヘキシルホスフィン、メチルフェニルベンジルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等の式【I】で示されるホスフィン類、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-n-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ-n-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、トリ-t-ブチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ-p-トリルホスファイト、トリ-p-メトキシフェニルホスファイト、等の式【II】で示されるホスファイト類、ビスジフェニルホスフィノメタン、1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン、1,3-ビスジフェニルホスフィノプロパン、1,4-ビスジフェニルホスフィノブタン、1,5-ビスジフェニルホスフィノペンタン、1,6-ビスジフェニルホスフィノヘキサン、1,2-ビスジメチルホスフィノエタン、1,2-ビスジエチルホスフィノエタン、1,2-ビスジシクロヘキシルホスフィノエタン、1,2-ビスジベンタフルオロフェニルホスフィノエタン等の式【III】で示されるホスフィン類が挙げられる。3価のリン化合物を用いる場合は、バナジウム系触媒に対して、通常0.1～100モル倍、好ましくは0.1～20モル倍使用される。

【0010】アルカン類としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等の鎖状アルカン類、シクロプロパン、シクロブタン、シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、アダマンタン等の環状アルカン類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族置換アルカン類などが挙げられる。反応は、溶媒存在下に実施することもでき、かかる溶媒としては、例えばトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロゲン化カルボン酸類、水等が挙げられる。その使用量は、バナジウム系触媒mmolあたり通常10～1000ml程度である。

【0011】アルカン類と一酸化炭素を反応せしめるにあたっては、加圧下で通常実施されるがアルカン類の圧力は1～50気圧程度が通常である。また一酸化炭素の圧力も1～50気圧程度が通常である。反応温度は、通常0～100°C程度であり、反応時間は通常1～50時間程度である。

【0012】かくして、例えば、メタンから酢酸が、プロパンから酪類が、シクロヘキサンからシクロヘキサンカルボン酸が生成するが、反応後、触媒を常法により除去した後、例えば蒸留等の手段により目的とするカルボン酸を取り出すことができる。

【0013】

【発明の効果】本発明方法によれば、安価なアルカン類と一酸化炭素とから容易に、しかも効率良くカルボン酸類を製造し得る。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、収率は下式により算出した。

$$\text{収率} (\%) = \frac{\text{生成カルボン酸量 (モル)}}{\text{触媒金属量 (モル)}} \times 100$$

【0015】(実施例1) 25mlのオートクレーブにアセチルアセトナートオキシバナジウム( $\text{VO}(\text{acac})_2$ 、0.05mmol)、ペルオキソ二硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  10mmol)、トリフルオロ酢酸(10ml)をいれた後、メタン(純度99%以上)5気圧(3.05mmol)、一酸化炭素5気圧(3.05mmol)を充填した。次いで、80°Cまで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は1.05mmol(触媒モル基準収率2100%、メタン基準収率34.5%)であった。

【0016】(実施例2) 実施例1においてトリフルオロ酢酸の代わりに、水10mlを用いた以外は、実施例1に準拠して実施した。酢酸の生成は、0.05mmol(触媒モル基準収率100%、メタン基準収率1.64%)であった。

【0017】(実施例3) 実施例1においてトリフルオロ酢酸の代わりに、水10mlを用い、ペルオキソ二硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )の代わりに次亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}$  10mmol)を用いた以外は、実施例1に準拠して実施した。酢酸の生成は、0.158mmol(触媒モル基準収率316%、メタン基準収率5.19%)であった。

【0018】(実施例4) 実施例1においてトリフルオロ酢酸の代わりに、水10mlを用い、ペルオキソ二硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )の代わりに過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$  10mmol)を用いた以外は、実施例1に準拠して実施した。酢酸の生成は、0.110mmol(触媒モル基準収率219%、メタン基準収率3.61%)であった。

【0019】(実施例5) 25mlオートクレーブにアセチ

ルアセトナートオキシバナジウム( $\text{VO}(\text{acac})_2$ 、0.05mmol)、ペルオキソ二硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  10mmol)、トリフルオロ酢酸(20ml)をいれた後、メタン(純度 99 %以上)5気圧(0.95 mmol)、一酸化炭素5気圧(0.95mmol)を充填した。次いで、80°Cまで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は0.807mmol(触媒モル基準収率1600%、メタン基準収率84.9%)であった。

【0020】(実施例6)実施例1において、トリフルオロ酢酸を15ml用い、メタンの代わりにプロパン5気圧(2.00mmol)を充填する以外は、実施例1に準拠して実施した。ブタン酸の生成量は、1.06mmol(触媒モル基準収率2100%、プロパン基準収率50.3%)であり、n-体とi-体の比率は65:35であった。

【0021】(実施例7)250mlのオートクレーブに $\text{H}_2$

$\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (0.05mmol)、ペルオキソ二硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  5mmol)、水(5ml)をいれた後、メタン(純度 99 %以上)40気圧(0.42mol)、一酸化炭素20気圧(0.21mol)を充填した。次いで、80°Cまで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は0.19mmol(触媒モル基準収率385 %)であった。

【0022】(実施例8)120mlのオートクレーブにアセチルアセトナートオキシバナジウム( $\text{VO}(\text{acac})_2$ 、0.025mmol)、ペルオキソ二硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  5mmol)、トリフルオロ酢酸(5ml)をいれた後、メタン(純度 99 %以上)40気圧(0.185mol)、一酸化炭素20気圧(0.093mol)を充填した。次いで、80°Cまで昇温し、同温度で20時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、反応マスをガスクロマトグラフィーで分析した。酢酸の生成は1.36mmol(触媒モル基準収率54400 %)であった。

#### フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 07 C 51/15		C 07 C 51/15
51/285		51/285
51/29		51/29
53/124		53/124
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00 3 0 0